

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 mars 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/22688 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08F

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02821

(22) Date de dépôt international :

11 septembre 2001 (11.09.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/11877 18 septembre 2000 (18.09.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, Boulevard du Port-Royal, F-75012 PARIS (FR).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

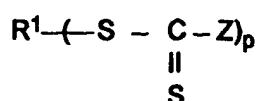
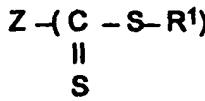
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

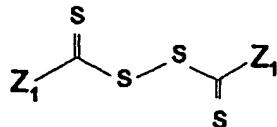
[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION IN THE PRESENCE OF A DISULPHIDE COMPOUND

(54) Titre : PROCEDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE EN PRÉSENCE D'UN COMPOSÉ DISULFURE



(I)



WO 02/22688 A2

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a first generation polymer comprising a step which consists in radical polymerisation of a composition containing: at least an ethylenically unsaturated monomer, a free radical source, at least a compound (I) of general formula (IA) or (IB), a compound of formula (II).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant : au moins un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres, au moins un composé (I) de formule générale (IA) ou (IB): Z (C-S-R<sup>1</sup>)<sub>p</sub> (IA), R<sup>1</sup> (S-C-Z)<sub>p</sub> (IB), un composé de formule (II).



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE EN PRESENCE D'UN COMPOSE DISULFURE

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire 5 donnant accès à des polymères à blocs.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent 10 inférieures à l'ambiente de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en oeuvre sévères.

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiente. Cependant, jusqu'à récemment il n'existe pas de 15 procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

En polymérisation radicalaire conventionnelle, les macroradicaux en croissance ont une réactivité non-sélective : les chaînes se terminent de façon irréversible par couplage ou dismutation. Par conséquent, il est très difficile de contrôler la structure des chaînes. Les possibilités d'obtenir des polymères fonctionnels, téléchéliques ou des copolymères 20 à blocs sont très limitées. Récemment, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Plusieurs techniques ont été mises au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes polymères peuvent être réactivées grâce à une réaction de terminaison ou de transfert réversible (équilibre espèce dormante/espèce active).

25 La polymérisation radicalaire contrôlée présente les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
  - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
  - une distribution des masses resserrée,
- 30 3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,
4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est inférieure à la vitesse de propagation) et les 5 conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

Récemment, des procédés de polymérisation radicalaire vivante par amorçage thermique ont été développés. Par exemple, les demandes de brevet PCT WO 98/01478 au nom de Dupont de Nemours et WO 99/35178 au nom de Rhodia Chimie décrivent 10 l'utilisation d'agents de transfert réversible par addition-fragmentation de type dithioester  $RSC=SR'$  pour la synthèse de copolymères à architecture contrôlée. Une autre famille d'agents de transfert réversible, les xanthates  $RSC=SOR'$ , ont été décrits dans la demande de brevet WO 98/58974 de la société Rhodia Chimie comme précurseurs de 15 copolymères à blocs. Le contrôle de la polymérisation radicalaire par des dithiocarbamates  $RS(C=S)NR_1R_2$  a également été récemment décrit dans les demandes de brevets WO 99/35177 au nom de Rhodia et WO 99/31144 au nom de Dupont de Nemours.

La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids 20 moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 25 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent 30 les performances en application.

Dans la suite de la description, le terme polymère est utilisé pour décrire des homopolymères ou des copolymères sauf indication contraire.

30 De plus, on entend par polymère à blocs un copolymère comprenant au moins deux enchaînements successifs de blocs d'unités monomères de constitutions chimiques différentes. Les blocs peuvent être constitués d'un homopolymère ou d'un polymère obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. Dans ce cas, le

bloc peut être un copolymère statistique. Le copolymère à blocs peut comprendre deux blocs constitués, chacun, de copolymères statistiques. Dans ce cas, les monomères éthyléniquement insaturés sont tels que les blocs obtenus sont de natures différentes. Par natures différentes, on entend des blocs constitués de monomères de types 5 différents, mais aussi des blocs constitués de monomères de même type mais dans des quantités différentes.

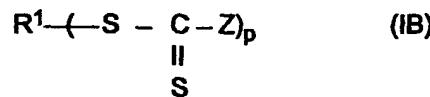
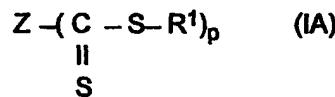
Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire qui présente une efficacité améliorée et un meilleur contrôle de la formation du polymère.

10 Ce but et d'autres qui apparaîtront dans la lecture de la description sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation d'un polymère de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

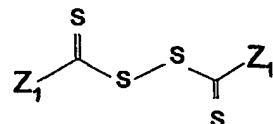
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

15 - une source de radicaux libres,

- au moins un composé (I) de formule générale (IA) ou (IB) :



25 - un composé de formule (II)



30 dans lesquelles

- R<sup>1</sup> représente un groupe choisi parmi les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles carbonés ou les hétérocycles, saturé ou non, aromatique, ou une chaîne polymère,

35 • Z et Z<sub>1</sub>, identique ou différent, représentent un groupe choisi parmi

- les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyn , les cycles carbonés ou les hétrocycles, saturé ou non, ou aromatique, éventuellement substitué,
- le groupe -OR<sup>2</sup> dans lequel R<sup>2</sup> est un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique, une chaîne polymère, -CH<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> avec n compris entre 1 et 20, un groupe -CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>PO(OR<sup>7</sup>)<sub>2</sub> dans lequel R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>, sont chacun séparément, un atome d'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle, un groupe hétérocyclique, un groupe -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sup>8</sup>, -NCO, CN, R<sup>8</sup>, -OR<sup>8</sup>, -SR<sup>8</sup>, -NR<sup>8</sup><sub>2</sub>, -COOR<sup>8</sup>, O<sub>2</sub>CR<sup>8</sup>, -CONR<sup>8</sup><sub>2</sub>, -NCOR<sup>8</sup><sub>2</sub>, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> avec n compris entre 1 et 20, R<sup>8</sup>, identiques ou différents étant choisi parmi un groupe comprenant les groupes alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non, alkaryle, aralkyle, hétéroaryle, R<sup>8</sup> pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène, =O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH<sub>2</sub>, mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> avec n compris entre 1 et 20, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P, ou R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont attachés un groupe =O ou =S ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, R<sup>7</sup> , identique ou différent, représente un groupe R<sup>8</sup> tel que défini précédemment ou forment ensemble une chaîne hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;
- le groupe -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> dans lequel R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes, éventuellement substitués, alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles carbonés ou les hétrocycles, saturé ou non, ou aromatique, éventuellement substitué et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ensemble forment un cycle éventuellement substitué contenant au moins 5 chaînons, avec la condition supplémentaire que R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote,

• p est un nombre entier supérieur ou égal à 1.

30

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un polymère à blocs, et les compositions susceptibles d'être obtenues par l'un ou l'autre des procédés de l'invention.

Un avantage du procédé de l'invention est qu'il permet, pour des systèmes monomères-composé (I) peu actifs, de rendre pratiquement linéaire l'évolution de la masse moléculaire (M<sub>n</sub>) en fonction du taux de conversion des monomères. On peut

ainsi obtenir pour des taux de conversion faibles, des masses moléculaires faibles sans pour autant augmenter le rapport molaire Composé (I)/Monomère.

Un autre avantage est que le composé (II) utile dans le procédé de l'invention permet d'accélérer la consommation du composé (I) en cours de réaction. Ce procédé 5 est particulièrement intéressant lorsque le composé (I) présente une faible réactivité vis-à-vis du monomère mis en œuvre.

En effet, pour des systèmes monomères-composé (I) peu actifs, la composition polymère résultante contient une quantité résiduelle de composé (I). La présence de cette quantité résiduelle de composé (I) perturbe la formation ultérieure de copolymère à 10 blocs. Il est donc particulièrement avantageux de disposer d'un procédé de synthèse qui permet de réduire la quantité résiduelle de composé (I) dans la composition polymère obtenue.

Les groupes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, Z et Z' peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, substitués ou non. Les substituants peuvent être choisis parmi des 15 groupes phényles, des groupes aromatiques, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturé ou non, ou des groupes : alkoxy carbonyle ou aryloxycarbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, 20 perfluoroalkyle C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

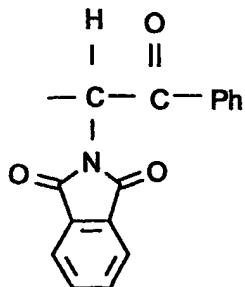
25 Dans le composé (I) de formule générale (IA) ou (IB), p est de préférence compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 1 et 5. Lorsque p est supérieur à 1 alors les groupes R<sup>1</sup> et/ou Z peuvent être identiques ou différents.

30 Selon un mode de réalisation particulier, R<sup>1</sup> est un groupe alkyle, de préférence substitué. Le groupe R<sup>1</sup> est par exemple choisi parmi les groupes alkyles substitués suivants:

- CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- CH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>Et)
- CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>Me)
- CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S-C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$

5



dans lesquels Et représentent un groupe éthyle, Me un groupe méthyle et Ph un groupe phényle.

10 Lorsque  $\text{R}^1$  est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le composé (I) est tel que le groupe Z est choisi parmi les groupes alkyle,  $-\text{OR}^2$ ,  $\text{R}^2$  étant un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, aralkyle ou  $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , avec  $n$  compris entre 1 et 20 ;  $-\text{NR}^3\text{R}^4$  dans lequel  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$ , identiques ou différents, sont un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbones.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les composés (I) présente une réactivité vis-à-vis du monomère telle que le composés (I) présente une constante de transfert ( $\text{Ctr}$ ) inférieure à 10 vis-à-vis du monomère.

25 La constante de transfert ( $\text{Ctr}$ ) est définie par le rapport des constantes de vitesse de transfert et de propagation à conversion nulle en composé (I) et en monomère. La constante de transfert peut être mesurée par la loi de Mayo telle que décrite dans J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943)

25 Dans le procédé de la présente invention, la constante de transfert du composé (I) vis-à-vis du monomère est de préférence inférieure à 1. De tels composés sont par exemple, des systèmes monomères/composé (I) tels que le système méthacrylate de méthyle/S-propionyl O-éthyl xanthate ou le système styrène/S-benzyl O-éthyl xanthate.

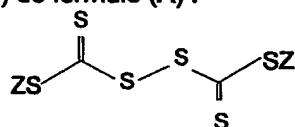
Les composés (I) sont facilement accessibles. Ceux pour lesquels Z est  $-OR^2$  dans lequel  $R^2$  est un groupe alkyle, dits xanthates d'alkyle, peuvent notamment être obtenus par réaction entre un sel de xanthate, tel qu'un sel alcalin du type :



10 et un dérivé halogéné du type :  $Hal - R^1$  avec Hal choisi parmi Cl, Br ou I.

Les composés (I) peuvent également être obtenus par le procédé dans lequel on mélange et on chauffe :

- un composé disulfuré (S) de formule (A) :



15 et un composé diazoïque de formule :



dans lesquelles  $R^1$  et Z sont tels que définis précédemment.

La quantité de composé (I) est fonction de la masse moléculaire du polymère désirée selon la loi  $Mn_{théorique} = [M]_0/[I]_0 \times \text{Taux de conversion} + MW(I)$  dans laquelle  $M_0$  est 20 la concentration initiale en monomères,  $[I]_0$  est la concentration initiale en composé (I) et MW(I) la masse moléculaire du composé (I).

Le composé (II) utile est tel que les groupes  $Z_1$  sont identiques ou différents. Selon un mode de réalisation particulier,  $Z_1$  est  $-OR^2$  dans lequel  $R^2$  est un radical alkyle. Par exemple,  $R^2$  est un groupe méthyle, éthyle, propyle, etc., linéaire ou ramifié, 25 substitué ou non.  $Z^1$  peut être  $-OC_2H_5$ ,  $-OCH_2CF_3$ .

Les procédés de préparation de ces composés (II) sont largement décrits dans la littérature. Ces composés peuvent être obtenus par oxydation du sel de xanthate correspondant  $Z^1(C=S)S^+M^+$  par de l'iode.

La quantité de composé (II) dans la composition utile dans le cadre de l'invention 30 peut être très variable cependant on préfère une quantité de composés (II) comprise entre 0,1 et 20 % en mole par rapport au nombre de mole de composé (I). De préférence, cette quantité est comprise entre 1 et 10 %.

Le procédé de l'invention est dans tous les cas mis en œuvre en présence d'une source de radicaux libres, ces radicaux libres pouvant être générés par le monomère lui

mêm ou par le composé (II) dans les conditions de polymérisation. En effet, pour certains monomères, tels que le styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être générés par le monomère à insaturation éthylénique, lui-même à des températures suffisamment élevées généralement supérieure à 100°C. Il 5 n'est pas, dans ce cas, nécessaire d'ajouter une source de radicaux libres supplémentaires. Il en est de même avec les composés (II).

La source de radicaux libres utile dans le procédé de la présente invention est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation 10 radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de 15 dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-20 hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) 25 propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,
- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
  - . les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titanés, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,
  - 30 . les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide b-nzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

Selon un mode de réalisation, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole par 5 rapport à la quantité de composé (III), de préférence d'au plus 20 % en mole.

Les monomères éthyléniquement insaturés utiles dans le procédé de la présente invention sont tous les monomères qui polymérisent en présence des composés (I) et (II), pour donner des chaînes polymères actives.

Ces monomères éthyléniquement insaturés sont par exemple

- 10 - le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène
- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- 15 - les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alkanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- 20 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- 25 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -
- 30

méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle,

- les diènes par exemple le butadiène, le chloroprène,
- les esters (méth)acryliques,
- 5 - les nitriles vinyliques.
- l'acide vinylphosphoniques et ses dérivés.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, 10 l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

15 Pour la préparation de bloc polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

20 Pour la préparation de bloc polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

25 Les types et quantités de monomères polymérisables mis en œuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Ces monomères éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

30 Selon un mode de réalisation particulier, dans le procédé de préparation d'un polymère de première génération, le monomère éthyléniquement insaturé correspond à la formule CXX' (= CV - CV')<sub>b</sub> = CH<sub>2</sub> dans laquelle

- V, V', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X, X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R<sup>4</sup>, OR<sup>4</sup>, O<sub>2</sub>COR<sub>4</sub>, NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sub>4</sub>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR<sup>4</sup>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>4</sup> ou CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, dans lesquels R<sup>4</sup> est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et
- 5 - b est 0 ou 1.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution; en émulsion, en dispersion ou en suspension. De préférence, elle est mise en œuvre en solution ou en

10 émulsion.

De préférence, le procédé est mis en œuvre de manière semi-continue.

Le composé (II) peut être présent dans le milieu de polymérisation dès le début de la réaction. Il peut aussi être ajouté au cours de la polymérisation.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature

15 des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

20

Généralement, le procédé est mis en œuvre en l'absence de source UV, par amorçage thermique.

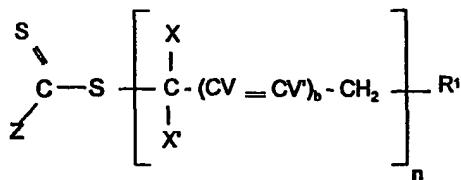
On peut mettre en œuvre le procédé de l'invention à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. On obtient dans ce cas un polymère de première

25 génération statistique. En sélectionnant des monomères de natures particulières, par exemple des monomères hydrophiles et des monomères hydrophobes et la quantité de chacun de ces monomères dans le bloc, on obtient un bloc ayant des propriétés particulières. Ce mode opératoire est particulièrement intéressant lorsque le polymère de première génération ainsi obtenu est un intermédiaire dans la préparation d'un

30 copolymère à blocs.

A partir de la composition de la présente invention contenant un composé(I) de formule (IA) ou (IB) avec p égal à 1 et des monomères éthyléniquement insaturés correspondant à la formule CXX' (= CV - CV')<sub>b</sub> = CH<sub>2</sub>, définie précédemment

on obtient un polymère de première génération de formule (P1):



avec  $n$  supérieur ou égal à 1,  $\text{Z}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{X}'$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{V}'$ ,  $b$  et  $\text{R}^1$  étant tel que définis précédemment.

5 La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'un copolymère à blocs de Nième génération, par polymérisation radicalaire,  $N$  étant supérieur ou égal à 2, qui comprend :

- une première étape de polymérisation radicalaire obtenue à partir d'une composition comprenant

10 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,  
 - une source de radicaux libres,  
 - au moins un composé (I) de formule générale (IA) ou (IB),

- un nombre  $N-1$  d'étapes de polymérisation radicalaire, chacune de ces étapes étant mise en œuvre à partir d'une composition comprenant :

15 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,  
 - une source de radicaux libres, et  
 - le polymère obtenu à l'étape de polymérisation précédente,

le ou les monomères éthyléniquement insaturés dans chacune des étapes étant tels que

le bloc formé à une étape est de nature différente du bloc formé à l'étape précédente, et

20 la première étape de polymérisation et/ou les étapes suivantes de polymérisation sont mises en œuvre en présence d'au moins un composé de formule (II).

Par exemple, on peut obtenir un copolymère à blocs de deuxième génération par un procédé qui comprend la polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

25 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,  
 - une source de radicaux libres, et  
 - le polymère de première génération obtenu par polymérisation radicalaire de la composition contenant une source de radicaux libres, les composés (I) et (II) et un monomère éthyléniquement insaturé,

les monomères éthyléniquement insaturés permettant l'obtention du deuxième bloc étant

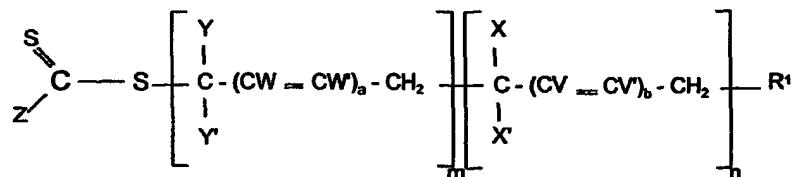
30 tels que le bloc est de nature différente du polymère de première génération.

Selon un mode de réalisation de l'invention, (1) on synthétise un polymère de première génération à partir d'une composition comprenant un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, d'une source de radicaux libres, d'un composé de formule (IA) et/ou (IB) et d'un composé (II), et ensuite (2) on utilise le polymère de première génération obtenu à l'étape (1) pour préparer un copolymère diblocs (de deuxième génération) par mise en contact de ce polymère de première génération avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés et une source de radicaux libres, le bloc obtenu à l'étape (2) étant de nature différente du polymère de première génération de l'étape (1). Selon un mode particulier de réalisation, l'étape (2) peut être mise en œuvre 10 en présence du composé (II).

Cette étape (2) peut être répétée avec de nouveaux monomères et le copolymère dibloc obtenu pour synthétiser un nouveau bloc et obtenir un copolymère tribloc.

On peut ainsi répéter autant de fois que nécessaire l'étape de polymérisation à partir d'un copolymère à blocs pour obtenir un copolymère avec un bloc supplémentaire.

15 Le procédé de l'invention permet notamment d'obtenir un copolymère dibloc de formule générale (P2) :



à partir d'une composition contenant une source de radicaux libres, un polymère (P1) tel 20 que défini précédemment et un monomère éthyléniquement insaturé de formule  $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$ , dans lesquelles

- n et m, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1,
- W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un 25 halogène,
- Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe  $R^4$ ,  $OR^4$ ,  $O_2COR^4$ ,  $NHCOH$ , OH,  $NH_2$ ,  $NHR^4$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $(R^4)_2N^+O^-$ ,  $NHCOR^4$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^4$ , CN,  $CONH_2$ ,  $CONHR^4$  ou  $CON(R^4)_2$ , dans lesquels  $R^4$  est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou 30 organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un

ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,
- V, V', X, X', Z, Z' et R<sup>1</sup> sont tels que définis précédemment.

5 Les monomères éthyléniquement insaturés qui sont utiles sont ceux décrits précédemment.

Le procédé ci-dessus est décrit à partir d'un polymère (P1) obtenu à partir d'un composé (I) avec p égal à 1 cependant cet enseignement est directement applicable aux polymères obtenus à partir des composés (I) de formule (IA) et/ou (IB) avec p supérieur à 1.

10 Les composés de formule (IA) et (IB) lorsque p est supérieur à 1 sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composés, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs. Ainsi, si p vaut 2 dans la 15 formule (IA) ou (IB), le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IA) ou (IB). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu, ce copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère 20 "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes. Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou en étoile.

25 Selon ce procédé de préparation de polymères à blocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

30 Lorsque l'on veut obtenir un bloc statistique, l'étape de polymérisation est mise en œuvre avec une composition contenant un mélange de monomères éthyléniquement insaturés.

Les polymères obtenus selon le procédé de l'invention présentent un indice de polydispersité faible et une masse moléculaire contrôlée. L'indice de polydispersité est d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

Selon un mode de réalisation particulier, les polymères à blocs comprennent au 5 moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- 10 - polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Un des blocs peut aussi être constitué d'un copolymère statistique obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés.

Selon un mode de réalisation particulier, on prépare en une seule étape en 15 copolymère dibloc contenant un bloc homopolymère et un deuxième bloc copolymère statistique en introduisant dans le milieu de réaction un deuxième monomère alors que le premier monomère n'est pas complètement consommé, l'ajout du deuxième monomère étant effectué après consommation complète du composé (I).

20 Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux avec le procédé de l'invention qui permet par la présence du composé (II) d'augmenter la vitesse de consommation du composé (I).

Selon un mode de réalisation particulier, les extrémités réactives du polymère à 25 blocs peuvent être clivées pour former un polymère dont les extrémités sont des thiols ou des atome d'hydrogène. Ces modifications peuvent être mises en œuvre par réduction et/ou hydrolyse.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

#### EXEMPLES:

Dans la suite des exemples, la masse moléculaire  $M_n$  est mesurée par chromatographie 30 par perméation de gel (CPG).

a- la masse moyenne en nombre théorique  $M_{n,th}$  est égale à

$([M]_0/[A]_0) \times \text{conversion} + \text{MW}(A)$ , dans laquelle  $[M]_0$  est la concentration initiale en monomère,  $[A]_0$  est la concentration initiale en xanthate A,  $\text{MW}(A)$  est la masse

moléculaire de A.  $M_n$  décrit une consommation complète du xanthate A en début de réaction et une contribution négligeable des chaînes amorcées par l'amorceur radicalaire.

5 **Exemple 1 : Synthèse du S-propionyl O-ethyl xanthate  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$  (A)**

10 5 g (0,04 mol) de methylchloropropionate  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$  sont dissous dans 10 ml d'acétone et 7,2 g (0,045 mol) de sel de potassium de l'acide xanthique  $\text{EtO}(\text{C}=\text{S})\text{SK}^+$  sont ajoutés par portions pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure. Le produit est ensuite extrait à l'éther, lavé par une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$ , puis par de l'eau. Le produit est ensuite séché sur  $\text{MgSO}_4$  et le solvant est évaporé sous vide. 7,5 g (88%) de produit A sont obtenus.

15 **Exemple 2 : Synthèse du S-propionyl O-trifluoroéthyl xanthate  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OCH}_2\text{CF}_3$  (B)**

20 Dans un ballon en verre, on met 2 g (20 mmol) de trifluoroéthanol en solution dans 40 ml de DMF. On ajoute 2,4 ml (40 mmol) de  $\text{CS}_2$ . La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,96 g (20 mmol) de  $\text{NaH}$ . Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 2,34 ml (18 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C, puis deux heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide, puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9/1 : heptane / acétate d'éthyle). On isole 3,4 g (69 % de rendement) de xanthate B.

25

**Exemple 3 : Synthèse du bis O-ethyl xanthate (D<sub>A</sub>)**

30 3 g (0,019 mol) de sel de potassium de l'acide xanthique  $\text{EtO}(\text{C}=\text{S})\text{SK}^+$  sont dissous dans 30 ml de THF anhydre. 2,4 g (0,0095 mol) de  $\text{I}_2$  sont ensuite ajoutés par portions à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 heures et le produit est extrait à l'éther, lavé par une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis par une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$ , puis par de l'eau. Après séchage par  $\text{MgSO}_4$  et évaporation du solvant sous vide, 2,1 g (93%) de bis O-ethyl xanthate sont isolés.

35 **Exemple 4 : Synthèse du bis O-trifluoroéthyl xanthate (D<sub>B</sub>)**

3 g (0,014 mol) de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{S})\text{S}^+\text{K}^+$  sont dissous dans 30 ml de THF anhydre. 1,96 g (0,007 mol) de  $\text{I}_2$  sont ensuite ajoutés par portions à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 heures et le produit est extrait à l'éther, lavé par une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis par une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$ , puis par de l'eau. Après séchage par  $\text{MgSO}_4$  et évaporation du solvant sous vide, 1,54 g de produit pur (63%) sont récoltés par chromatographie sur colonne (éluant : heptane).

**Exemple 5: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A:**

10 0,146 g (0,7 mmol) de A (S-propionyl O-éthyl Xanthate), 3,4 mg (0,02 mmol) d'AIBN (azobisisobutyronitrile) et 5,5 g (55 mmol) d'acrylate d'éthyle sont dissous dans 6 ml de toluène. Des fractions de cette solution mère sont reparties dans des tubes de Carius. Le contenu de ces tubes est dégazé par trois cycles successifs de « congélation-vide-retour à l'ambiante ». Les tubes sont ensuite scellés sous vide à la flamme. Les tubes sont 15 ensuite placés dans un bain thermostaté à 80°C. Ils sont retirés à des intervalles de temps réguliers, puis ouverts et leur contenu est analysé.

20 Dans le tableau suivant, on a reporté l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) ainsi que l'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) en fonction de la conversion en monomère.

	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_{n,th}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
1	4,4	5130	560	1,71
2	11,6	5710	1140	1,81
3	18,2	6060	1670	1,70
4	41	6745	3490	1,72
5	96,5	7290	7940	1,77

**Exemple 6: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A et de  $\text{D}_A$  (2 %)**

25 On reproduit le mode opératoire de l'exemple 5 dans lequel 3,41 mg (0,014 mmol) de bis O-éthyl xanthate  $\text{D}_A$  sont rajoutés à la solution mère (2% en mole par rapport au composé A). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>n,th</sub> (g/mol) <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	4,1	3600	540	2,37
2	10,2	4000	1020	2,14
3	14,4	4100	1360	2,25
4	45,7	5200	3870	2,11
5	76,7	7050	6350	1,89

**Exemple 7: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A et de D<sub>A</sub> (5 %)**

5

On reproduit le mode opératoire de l'exemple 5 dans lequel 8,53 mg (0,035 mmol) de bis O-ethyl xanthate D<sub>A</sub> sont rajoutés à la solution mère (5% en mole par rapport au xanthate A). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>n,th</sub> (g/mol) <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	2,6	2340	420	2,66
2	11,9	2880	1160	2,66
3	77,4	6232	6410	1,93

10

**Exemple 8: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A et de D<sub>A</sub> (10 %)**

15 On reproduit le mode opératoire de l'exemple 5 dans lequel 17,06 mg (0,070 mmol) de bis O-ethyl xanthate D<sub>A</sub> sont rajoutés à la solution mère (10% en mole par rapport au xanthate A). Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>n,th</sub> (g/mol) <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	1,9	1960	360	2,39
2	10,1	3100	1020	2,35
3	25,7	4800	2270	2,01
4	71,8	5900	5960	1,88

**Exemple 9: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A et de D<sub>A</sub> (20 %)**

5

On reproduit l'exemple 5 dans lequel 34,1 mg (0,14 mmol) de bis O-ethyl xanthate D<sub>A</sub> sont rajoutés à la solution mère (20% en mole par rapport au xanthate A). Les résultats sont reportés ci-dessous :

	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>n,th</sub> (g/mol) <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	2	1710	370	2,15
2	5,9	2460	680	2,05
3	15,7	2900	1470	2,23

10

A partir des résultats décrits dans les exemples 5 à 9, il apparaît clairement que l'addition de D<sub>A</sub> permet d'obtenir un profil d'évolution de M<sub>n</sub> mieux contrôlé (plus proche du profil théorique), et ceci d'autant plus que la quantité de D<sub>A</sub> additionnée est importante. D<sub>A</sub> active la consommation du xanthate A et donc la création des chaînes polymères générées par A.

15

**Exemple 10: Polymérisation du styrène en présence de A:**

0,146 g (0,7 mmol) de A et 5,87 g (56,4 mmol) de styrène sont dissous dans 0,5 ml de

20 toluène. Des fractions de cette solution mère sont reparties dans des tubes de Carius. Le contenu de ces tubes est dégazé par trois cycles successifs de « congélation-vide-retour à l'ambiante ». Les tubes sont ensuite scellés sous vide à la flamme. Les tubes sont ensuite placés dans un bain thermostaté à 110°C. Ils sont retirés à des intervalles de temps réguliers, puis ouverts et leur contenu est analysé.

Dans le tableau suivant, on a reporté l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et de l'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) en fonction de la conversion en monomère.

5

	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_{n\text{th}}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
1	10,2	7970	1060	2,03
2	21	7790	1960	2,09
3	34	8030	3040	2,05
4	49	8250	4290	1,97
5	76,3	8150	6570	2,01

**Exemple 11: Polymérisation du styrène en présence de A et de  $D_A$  (5 %)**

10 On reproduit le mode opératoire de l'exemple 10 dans lequel 8,53 mg (0,035 mmol) de bis O-ethyl xanthate  $D_A$  sont rajoutés à la solution mère (5% en mole par rapport au xanthate A). Les résultats sont reportés ci-dessous :

	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_{n\text{th}}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
1	12,6	3400	1260	3,05
2	45	5400	3960	2,73
3	48,8	6400	4280	2,44
4	92,5	8100	7930	2,06

15 A partir des résultats décrits dans les exemples 10 et 11, il apparaît clairement que l'addition de  $D_A$  permet d'obtenir un profil d'évolution de  $M_n$  mieux contrôlé (plus proche du profil théorique). La comparaison des tableaux des exemples 10 et 11 pour des taux de conversion faibles montre que l'addition de 5% de  $D_A$  permet d'accélérer la création des chaînes issues de A (les chaînes sont créées environ deux fois plus rapidement en 20 se basant sur les valeurs de  $M_n$ ).

**Exemple 12: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B**

0,190 g (0,69 mmol) de B, 3.4 mg (0,02 mmol) d'AIBN et 5,5 g (55 mmol) d'acrylate d'éthyle sont dissous dans 6 ml de toluène. Des fractions de cette solution mère sont reparties dans des tubes de Carius. Le contenu de ces tubes est dégazé par trois cycles

5 successifs de « congélation-vide-retour à l'ambiante ». Les tubes sont ensuite scellés sous vide à la flamme. Les tubes sont ensuite placés dans un bain thermostaté à 80°C. Ils sont retirés à des intervalles de temps réguliers, puis ouverts et leur contenu est analysé.

10 Dans le tableau suivant, on a reporté l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) et de l'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) en fonction de la conversion en monomère.

	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_{n\text{th}}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
1	4,2	2790	610	1,98
2	11	2940	1160	2,00
3	25,7	3600	2330	1,81

15 **Exemple 13: Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B et de D<sub>B</sub> (5 %)**

On reproduit le mode opératoire de l'exemple 12 dans lequel 12 mg (0,034 mmol) de bis O-ethyl xanthate D<sub>B</sub> sont rajoutés à la solution mère (5% en mole par rapport au xanthate B). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

20

	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_{n\text{th}}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
1	0,9	1830	350	1,78
2	1,3	1800	380	1,87
3	4,1	1960	605	1,96

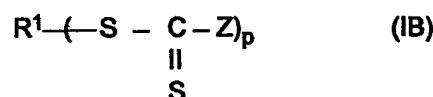
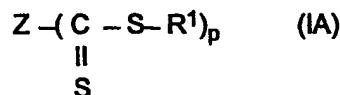
A partir des résultats décrits dans les exemples 12 et 13, il apparaît clairement que l'addition de D<sub>B</sub> permet d'obtenir un profil d'évolution de  $M_n$  mieux contrôlé (plus proche du profil théorique). Pour un taux de conversion comparable (environ 4 %),  $M_n$  est plus proche des valeurs théoriques en présence de D<sub>B</sub>.

25

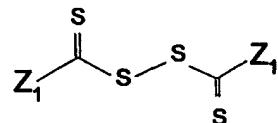
## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- 5 - une source de radicaux libres,
- au moins un composé (I) de formule générale (IA) ou (IB) :



- un composé de formule (II)



20 dans lesquelles

- $R^1$  représente un groupe choisi parmi les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles carbonés ou les hétérocycles, saturé ou non, aromatique ou une chaîne polymère,

25 •  $Z$  et  $Z_1$ , identique ou différent, représentent un groupe choisi parmi

- les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles carbonés ou les hétérocycles, saturé ou non, ou aromatique, éventuellement substitué,
- le groupe  $-OR^2$  dans lequel  $R^2$  est un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique, une chaîne polymère,  $-CH_2C_nF_{2n+1}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, un groupe  $-CR^5R^6PO(OR^7)_2$  dans lequel  $R^5$  et  $R^6$ , sont chacun séparément, un atome d'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle, un groupe hétérocyclique, un groupe  $-NO_2$ ,  $-SO_3R^8$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ ,  $R^8$ ,  $-OR^8$ ,  $-SR^8$ ,  $-NR^8_2$ ,  $-COOR^8$ ,  $O_2CR^8$ ,  $-CONR^8_2$ ,  $-NCOR^8_2$ ,  $C_nF_{2n+1}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20,  $R^8$ , identiques ou différents étant choisi parmi un groupe comprenant les groupes alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non, alkaryle, aralkyle, hétéroaryle,  $R^8$  pouvant être

substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène, =O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH<sub>2</sub>, mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, avec n compris entre 1 et 20, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P, ou R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont attachés un groupe =O ou =S ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, R<sup>7</sup>, identique ou différent, représente un groupe R<sup>8</sup> tel que défini précédemment ou forment ensemble une chaîne hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;

10 - le groupe -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> dans lequel R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, sont choisis choisi parmi les groupes, éventuellement substitués, alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles carbonés ou les hétérocycles, saturé ou non, ou aromatique, éventuellement substitué et R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ensemble forment un cycle éventuellement substitué contenant au moins 5 chaînons, avec la

15 condition supplémentaire que R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote

- p est un nombre entier supérieur ou égal à 1.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la quantité de composé (II) est comprise entre 0,1 et 20 % en mole par rapport au nombre de mole de composé (I).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel Z est choisi parmi les groupes alkyle, halogénoalkyle, phényle, alcène, alcyne.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel Z est -OR<sup>2</sup> dans lequel R<sup>2</sup> est un groupe alkyle.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel Z est -NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> dans lequel R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, sont un groupe alkyle.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel R<sup>1</sup> est un groupe alkyle substitué.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la constante de transfert du composé (I) vis à vis du monomère est inférieure à 10.
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel la constante de transfert du composé (I) vis à vis du monomère est inférieure à 1.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le ou les monomères éthyléniquement insaturés correspondent à la formule

35 CXX' (= CV - CV')<sub>b</sub> = CH<sub>2</sub>,  
dans laquelle :

- V, V', identiques ou différents, représentent : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R<sup>4</sup>, OR<sup>4</sup>, O<sub>2</sub>COR<sup>4</sup>, NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>4</sup>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR<sup>4</sup>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>4</sup> ou CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, dans lesquels R<sup>4</sup> est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

5 - b est 0 ou 1.

10 10. Composition polymère susceptible d'être obtenue par le procédé tel que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Procédé de préparation d'un copolymère à blocs de Nième génération par polymérisation radicalaire, N étant supérieur ou égal à 2, qui comprend :

- une première étape de polymérisation radicalaire pour former un polymère de première

15 15. génération à partir d'une composition comprenant :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres,
- au moins un composé (I) de formule générale (IA) ou (IB),

16. - un nombre N-1 étapes de polymérisation radicalaire, chacune de ces étapes étant mise

20 20. en œuvre à partir d'une composition comprenant :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- le polymère obtenu à l'étape de polymérisation précédente,

21. le ou les monomères éthyléniquement insaturés étant tels que le bloc formé à cette

25 25. étape est de nature différente du bloc formé à l'étape précédente, et la première étape de polymérisation et/ou les étapes suivantes de polymérisation sont mises en œuvre en présence d'au moins un composé de formule (II), les composés (I) de formules (IA), (IB) et les composés (II) étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

30 30. 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel la première étape de polymérisation est mise en œuvre en présence du composé (II).

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 dans lequel au moins une des N-1 étapes est mise en œuvre en présence du composé (II)

**14.** Procédé selon la revendication 11, 12 ou 13 de préparation d'un copolymère à blocs de deuxième génération qui comprend la polymérisation radicalaire d'un composition comprenant :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- 5 - une source de radicaux libres, et
- le polymère de première génération.

**15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 14 dans lequel le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi le styrène ou ses dérivés, les diènes, les esters (méth)acryliques, les nitriles vinyliques, les esters vinyliques.

**10 16.** Procédé selon la revendication 14 dans lequel le copolymères à blocs de deuxième génération comprend deux blocs choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 15 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate d'éthyle/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacrylate de butyle,
- 20 - polyacrylate de butyle/alcool polyvinyle,
- polyacide acrylique/alcool polyvinyle.

**25 17.** Procédé selon la revendication 14 dans lequel le copolymère de deuxième génération comprend au moins un bloc constitué d'un polymère statistique obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés.

**18.** Composition polymère susceptible d'être obtenue par le procédé tel que définie selon l'une quelconque des revendications 11 à 17..